

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-291267

(43)Date of publication of application : 05.11.1996

---

(51)Int.Cl. C09D 11/00  
C09D 11/00  
B41J 2/01

---

(21)Application number : 07-173022

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 16.06.1995

(72)Inventor : TSUBUSHI KAZUO  
KINOSHITA NOBUTAKA  
ASAMI TAKESHI  
GOTO AKIHIKO  
UMEMURA KAZUHIKO  
MIZUNO KAZUYO  
OGAWARA MAKOTO

---

(30)Priority

Priority number : 06159205	Priority date : 17.06.1994	Priority country : JP
07 58264	23.02.1995	JP
06227274	29.08.1994	JP
06289055	28.10.1994	JP
06333881	16.12.1994	JP

---

**(54) INK COMPOSITION AND NEW METHOD FOR RECORDING**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink composition containing charged particles comprising a dispersant and a coloring agent as a main component, controlled in the electric resistance of the obtained composition or in the specific charge amount of the charged particles to specific values, respectively, and excellent in image concentration, contrast, resolution and fixation to substrates, and useful for electronic photography, etc.

CONSTITUTION: This ink composition contains charged particles containing a dispersant such as a silicone oil, a fatty acid ester, a fluoro oil or an aliphatic hydrocarbon alcohol and a coloring agent (especially having a resin or oil layer on its surface) (e.g. a polymer toner comprising a system containing the coloring agent, a polymerizable monomer and a non-aqueous solvent as main components and having an average particle diameter of 0.01-10 $\mu$ m and a melt viscosity of 0.1-10000pa.sec) as a main component, and satisfies that the specific charged amount of the charged particles (Q/M) is 10-1000 $\mu$ C/g or that the electric resistance of the obtained composition is 1010 $\Omega$ .cm or larger.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

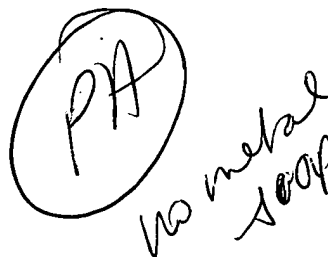
[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The ink constituent which makes a principal component the charged particle which contains a dispersion medium and a coloring agent at least, and is characterized by satisfying at least one of the following conditions A and B.

A: The amount (Q/M) of specific charges of a charged particle is 10-1,000microc/g.

B: The electric resistance of an ink constituent is more than 1010-ohmcm.

[Claim 2] The ink constituent according to claim 1 whose melt viscosity the mean particle diameter of the aforementioned charged particle is 0.1 - 10,000 pa-sec in 0.01-10 micrometers.

[Claim 3] The ink constituent according to claim 1 the aforementioned dispersion medium is [ constituent ] in any of a silicone oil, fatty acid ester, fluorine oil, or aliphatic hydrocarbon alcohol.

[Claim 4] The ink constituent according to claim 1 which consists of a coloring agent which has the layer of a resin or oil on a front face.

[Claim 5] The ink constituent containing a copolymer with a silicon content polymer, a polyolefine, or an olefin, rosin, or its modified resin according to claim 1.

[Claim 6] The aforementioned charged particle is an ink constituent according to claim 1 which is the configuration which a globular shape, the shape of a fiber, and the indeterminate form mixed.

[Claim 7] The ink constituent according to claim 1 characterized by being the polymerization toner obtained from the system to which the aforementioned charged particle makes a principal component a coloring agent, a polymerization nature monomer, and a non-aqueous solvent.

[Claim 8] or [ dissolving in a coloring agent and a non-aqueous solvent 40 degrees C or more ] -- or the object for ink jets according to claim 1 which mixes and \*\*\*\* a monomer and a polymerization initiator in the system which contains the polymeric material to soften at least, and is characterized by the bird clapper and the ink constituent for electrophotography

[Claim 9] How to manufacture the ink constituent according to claim 1 characterized by using the coloring agent which heat the distributed liquid with which these raw materials are distributed in the non-aqueous solvent as a raw material, including at least a pigment and/or a color, the reactant silicon compound that has active hydrogen, and an isocyanate compound, it is made to react, and is obtained.

[Claim 10] The record method characterized by making the ink in which the electric charge of either of the claims 1-8 was carried out by \*\*\*\*\* of ink being a pen plotter nozzle method fly to the electrified base.

[Claim 11] The record method which \*\*\*\*\* of ink has the shape of the shape of a nail, the shape of a nozzle, and a line head, and is characterized by making this ink breathe out with the charged particle of one ink of the claims 1-8, like-pole nature, or opposite polar applied voltage.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the record method characterized by making the ink by which the electric charge was carried out fly to the electrified base about the ink constituent used for electrophotography, electrostatic printing, electrostatic recording or printing ink, the ink for ink jets, a paint, etc., its manufacture method, and its use process, and its ink constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally an ink-jet recording method breathes out a liquid or dry ink from a nozzle, a slit, or a porosity film, and records by making this adhere to paper, cloth, a film, etc. the printer of an ink-jet recording method has the small sound at the time of use, and is small, and cheap -- etc. -- it is used here and there from the advantage Moreover, further examination of a printer is performed energetically and the printer by which the so-called good qualities of printed character, such as a report form and a copy paper, are usually obtained in the paper has also come to be especially marketed as a black monochrome printer.

[0003] As an example of a wet toner jet recording method, impress the voltage of the polarity of a toner particle, and like-pole nature at the nose of cam of \*\* line head, and the floc of a toner particle is built. the printing method (JP,6-137791,A --) which has a means to separate the development gap of the printing method (PCT/AU 92-00665) and \*\* developing roller which make this floc breathe out, and the electrophotography photo conductor meantime, and for contiguity disposition to be carried out and to make the wet toner on the front face of a developing roller fly to the latent-image potential of a photo conductor The Japanese-Patent-Application-No. No. 301900 [ five to ] specification etc. is proposed. the static which attracts a developer on the U.S. patent No. 3.060.429 specifications at an electrostatic target -- the \*\*\*\* ink-jet printing method is indicated Suitably this method, impressing the high voltage between the stages, these nozzles, and flat electrodes which it has [ flat electrodes ] two pairs of electrode pairs for adjusting the opening-and-closing electrode and ink drop trajectory for intercepting or controlling the jet style of an ink drop, and generate an electric charge development drop The stage which supplies an ink drop in in the paper it was prepared before this flat electrode just before the stage of making a flat electrode turning and accelerating this developer drop from the nozzle containing the developer, and an ink drop reached a flat electrode is included.

[0004] Moreover, it is related with the ink used for an ink jet printer. (1) The high resolution which spreads in the paper and does not have a fogging, and a picture uniform at high concentration are acquired, (2) The blinding by ink dryness does not occur at the nozzle nose of cam, but it is required always good [ regurgitation responsibility and regurgitation stability ], that the drying property of ink is good in (3) in the paper, that the solidity of (4) pictures is good, that (5) mothball stability should be good, etc.

[0005] That these demands should be satisfied, examination of many about the ink for ink-jet record is made conventionally, examination of various additives or examination of many water-soluble organic solvents is performed, and the thing (JP,62-11781,B) for which a surfactant is used and the thing (JP,1-25789,A) for which the block copolymer of an ethyleneoxide and a propylene oxide is used are proposed from the former. In addition, in the wet toner used by the ink-jet recording method, carbon black, the organic pigment, etc. are mainly used for the isoparaffin and the coloring agent at the dispersion medium.

[0006] Moreover, the dry-type-electrophotography developer which the electrophotography developer generally kneaded and ground the coloring agent, a resin, a polar control agent, etc. from before, and was made into the 5-10-micrometer fine-particles particle was built. Moreover, what carried out distributed mixture of a non-drainage system resin dispersant and the coloring agent, and was generally made into 0.5-2 micrometers of particle diameters is used for the electrophotography liquid-development agent using the non-aqueous solvent. And in these comparison, a picture with the clearer use of the latter liquid-development agent is acquired.

[0007] By the way, although a non-drainage system resin dispersant is used for adjustment of a liquid-development agent, since this non-drainage system resin dispersant (henceforth nicotinamide adenine dinucleotide) distributes coloring agents, such as a pigment, stably in a solvent, it is used by it, and, generally an amphipatic property resin is used. This amphipatic property resin is led from the vinyl polymerization object, and especially the graft polymer is mainly used. However, in order that the polymer and the insoluble polymer by which fusibility is not graft-ized by the non-drainage system solvent which

carries out a byproduction comparatively so much at the time of manufacture of a graft polymer might worsen dispersibility over a coloring agent, the problem that sedimentation took place was during prolonged preservation.

[0008] Various proposals are made until now about the non-drainage system resin dispersant used for the liquid-development agent for electrostatic latent-image development, the paint, etc., and its manufacture method. For example, the resin which made natural resin denaturation thermosetting resin react to the liquid-development agent for electrophotography indicated by JP,62-3859,B in a long-chain alkyl group content monomer as a resin which forms a toner particle is proposed.

[0009] However, these non-drainage system resin dispersants cannot say it as NAD which still has sufficient distributed stability, although there is an effect in an improvement of the distributed stability of a coloring agent. JP,56-10619,B has description of the polymer of a liquid toner. This thing is the liquid toner which compounded the 0.4-0.8-micrometer white latex in the non-aqueous solvent, and subsequently dyed the white latex with the color like a Victoria blue. In this case, since a difficult thing and a color system build a black toner, there are picture concentration's being low and faults, such as photofading.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In short, in the ink for ink-jet record by which the conventional proposal is made, what satisfies all the demands of the five aforementioned points is not yet obtained. On the other hand, although some printers of the ink-jet recording method by which a full color picture is acquired are also marketed, when these are usually printed in the paper, a drying property is bad, the ink of a color tone which the high-speed output of a printer is not only barred, but is different is confused, it is mixed, and faithful picture reappearance is not obtained. Therefore, it is required to usually use the paper only for special which performed surface treatment, therefore the cost of the print per sheet becomes high, and the spread as a general-purpose printer becomes difficult. Moreover, voltage high to making from a discharge head or a developing-roller front face to a wet toner \*\*\*\*(ing) or flying was required for ink in the wet toner jet method which used the organic solvent. Furthermore, although printed, the fixing nature to paper was bad and picture concentration also had it. [ low ] Moreover, it was hard to obtain high resolution.

[0011] The purpose of this invention improves the aforementioned fault in the conventional technology, flies with low applied voltage, is excellent in the fixing nature to bases, such as paper, plastics, and a metal, and is to offer the ink constituent for ink-jet record printable by high picture concentration, high contrast, and high resolution moreover. Other purposes of this invention are to offer the new ink-jet record method using the aforementioned ink constituent.

[0012] Furthermore, the purpose of this invention is excellent in the fixing nature of a copy, and is for indirect fixing of low-temperature fixing, warm air, etc. to also offer a possible electrophotography developer and the copying method using this developer. The purpose of further others of this invention is to offer the electrophotography developer for a color copy with which the high copy of the color-reproduction nature in OHP is obtained, and the copying method using this developer. The purpose of further others of this invention is to offer the electrophotography developer which to be inconvenient that fading and picture concentration are low.

[0013]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention person's having advanced examination from various angles about the ink-jet record method of having been suitable for the ink for ink-jet record, and its ink, it confirmed that the specific resistance and the amount of charges of ink which make a principal component the charged particle which contains distributed liquid and a coloring agent at least have the flight property and the relation to an ink-jet recording method or a wet toner jet recording method, namely, small printing of the diameter of a dot was obtained, so that the specific resistance of the amount of specific charges or ink is large. Moreover, it also confirmed excelling in the fixing nature to paper.

[0014] the amount of specific charges of the ink (charged particle) of this invention -- 10-1000microc/g -- it is 100-800microc/g preferably The diameter of a flight dot of ink becomes [ the amount of specific charges of ink ] large below by 10microc/g, the diameter of a printing dot is large and it becomes difficult to raise resolution. Furthermore, fixing nature falls. Moreover, picture concentration falls in the ink of the amount of specific charges more than 1000microc/g. The ink with the \*\*\*\*\* of ink high [ the amount of specific charges ] of \*\*\*\* applied voltage is lower, and the ink with the low amount of specific charges shows the inclination for \*\*\*\* applied voltage to become high.

[0015] As for the amount of specific charges of the conventional liquid-development agent for electrophotography, specific resistance is almost the case as follows [ 1010ohmcm ] below 10microc/g. In the case of an electrophotography method, it is difficult to obtain picture quality with the amount of specific charges good in the thing of 10-1000microc/g for neutralizing the potential of an electrostatic latent image by the charge of a toner. For example, the examples 1, 2, and 3 of the ink for ink-jet record indicated by the example of a PCT/AU-42 No. -00665 (WO 93/No. 1186) specification were the amounts (Q/M) of specific charges about 0.1-0.5microc/g, and the \*\*\*\* voltage of this ink was as high as 500-5000v.

[0016] Moreover, an organic pigment or a pigment like carbon black is only distributed to an isoparaffin system solvent, and flight of uniform ink and the fixing nature of ink which flew are [ that the pigment in ink tends to sediment ] inferior. Moreover, the diameter of a flight nature dot of ink was large, and it was that to which resolution and sharp nature fall.

[0017] Moreover, in the case of the electrophotography method, it is difficult for the specific resistance for making a toner particle migrate to an electrostatic latent image, and making it develop it to obtain picture quality good in the thing more than 1010-ohmcm. Especially sharpness and resolution decline.

[0018] In addition, since the color etc. is dissolving the conventional ink for ink-jet record in the dispersion medium, the amount (Q/M) of specific charges of a coloring agent particle is not obtained. The low thing of Q/M was [ the distributed type

thing ] common, and specific resistance was 108 or less.

[0019] The case of wet color picture formation, i.e., the multi-colored picture image formation by different color mixture of the colorants of a color, conventionally In order to avoid the evil in which the colorant of a color with a lower layer will be concealed with the colorant of other upper colors, the upper color becomes superior, and faithful color reappearance cannot be performed, Moreover, in order to abolish the clue evil produced according to the specific gravity difference of a dispersion medium and a dispersoid, By using thickly so much the ink which a colorant uses what avoided the pigment particle-like thing desirably and was dissolved like a color, and contains a color by low concentration in a medium Since that it inclines if possible and is going to attain different color mixture between colorants that there is nothing was the direction at which it generally aims, this invention can be called thing of a rather different direction from the direction at which the conventional technology aims as a result.

[0020] In order to adjust such an ink constituent by this invention, it must check very carefully about each ink raw material, and a required measure must be taken against the raw material which is not desirable. Namely, the thing for which it not only removes an impurity which selects dispersion-medium liquid and a colorant carefully, refines a colorant when still more nearly required, and becomes the rise factor of specific resistance, but it checks still more carefully the resinous principle used as a dispersoid, It is required to repeat careful refining for the impurity removal which becomes a specific resistance rise factor in it in being required. and this point It is one of the main main point points for carrying out this invention to satisfactory \*\*, and the ink constituent of this invention is the point that all one reason for being unique can be said, as compared with the conventional constituent for ink jets.

[0021] Of course, it depends for the specific resistance fall in an ink constituent, i.e., the rise of conductivity, on the kind, density, and mobility of an electric conduction carrier. It is required for this liquefied kind of ink not to make the ion as a charge carrier contain as much as possible. Therefore, the sake, Although a liquid dispersion medium and a colorant are selected carefully, or the point with required performing refining for ion removal does not have argument if required If the carrier density and the mobility rise by the mobility increase accompanying chain segment rotationality increase in change of the bunt conduction structure under high-voltage impression and the liquid dispersion medium of a resinous principle are taken into consideration about the electron or hole as another carrier You have to care about that stricter component selection is required. Careful refining is the result of being based on such a point [ about resin material ]. \*\*(ing), this careful refining removes not only ion removal but the low-molecular impurity which is not desirable.

[0022] Furthermore, when 120-degree C melt viscosity used the thing of 0.1 - 10,000 pa-s (Pascal second) by dryness as ink, \*\*\*\* of ink became uniform and the size of the diameter of a printing dot checked the bird clapper uniformly. this invention is made based on such knowledge. this invention is explained still in detail below.

[0023] The melt viscosity of the ink (charged particle) of this invention is the thing of 10 - 5,000 pa-s (Pascal second) preferably 0.1 to 10,000 pa-s (Pascal second). Moreover, as for the specific resistance of ink, it is preferably desirable that it is more than 1011-ohmcm more than 1010-ohmcm.

[0024] The diameter of a flight dot of ink becomes [ the melt viscosity of ink ] large at 120 degrees C below at 10 pa-s (Pascal second), the diameter of a printing dot is large and it becomes difficult to raise resolution. Furthermore, fixing nature falls. Moreover, in the ink more than 10,000 pa-s (Pascal second), variation is produced in the diameter of a dot of ink. Although the solid content of \*\*\*\* ink will become low if the \*\*\*\*\* of ink has the high solid content of \*\*\*\* ink when the high ink of specific resistance is used, and specific resistance uses low ink, if the specific resistance of ink exceeds 1010-ohmcm, it will become the concentration of a record picture, resolution, and the rate of a solid content of the grade which improves contrast appropriately and attains high concentration and high resolution.

[0025] In this invention, the particle diameter of a charged particle is 0.03-5.0 micrometers preferably in 0.01-10 micrometers. In 10 micrometers or more, fixing nature becomes poor, and a particle diameter also generates problems, such as sedimentation. In 0.01 micrometers or less, the discharging performances of a particle run short, there is a problem of having to raise applied voltage a little, and the bleeding phenomenon of ink occurs further.

[0026] Water, alcohols, aliphatic hydrocarbon, fatty acid ester, a fluorine system solvent, a silicone oil, etc. are used for the dispersion medium in this invention. As water, distilled water, ion exchange water, tap water, etc. are raised. as alcohols Ethyl alcohol, Isopropyl alcohol, a butanol, propanol, hexyl alcohol, Nonyl alcohol etc. is raised. as aliphatic hydrocarbon A hexane, As a heptane, an octane, an iso dodecane, and commercial elegance, Isopar G, Isopar H Isopar L, Isopar M, Isopar V (above Exxon company make) Shellsol -71 (shell petrochemical company make) etc. is raised. as fatty acid ester An isopropyl millimeter state, An isobutyl millimeter state, a hexyl millimeter state, isopropyl oleate, Higher-fatty-acid ester, such as isobutyl octoate, etc. is mentioned, and FURORINATO FC-40 of Sumitomo 3M, FURORINATO FC-43, FURORINATO -70, FURORINATO -77, etc. are mentioned as a fluorine system solvent. As a silicone oil, a reactant silicone oil, a non-reactivity silicone oil, etc. are mentioned as a dialkyl silicone oil, an annular poly dialkyl silicone oil, a methylphenyl silicone oil, a methyl hydrogen silicone oil, and a denaturation silicone oil.

[0027] As a dialkyl silicone oil, the dimethylpolysiloxane by the Shin-etsu chemistry company, a dilauryl polysiloxane, etc. are mentioned, and tradename KF96L-1, KF96L-5, KF995 and KF994, KF96L-20, etc. specifically have a methylphenyl silicone oil like KF56 and KF58 etc. 100 or less cps of viscosity of these dispersion media are 10 or less cps preferably.

[0028] As a coloring agent which can be used for this invention, the pudding tex V, the pudding tex U The pudding tex G, the special black 15, the special black 4, special black 4-B (above product made from TEGUSA), Mitsubishi #44, Mitsubishi #30, Mitsubishi MR-11, Mitsubishi MA-100 (above Mitsubishi Kasei Corp. make), Rahaeng 1035, Rahaeng 1252, news

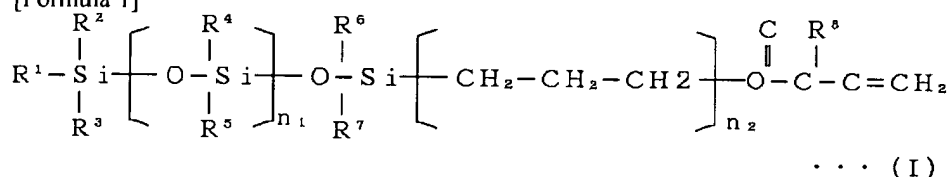
PEKUTO 11 (above Colombia carbon company make), legal 400 and legal one -- inorganic pigments, such as 660, the black pearl 900, the black pearl 1100, the black pearl 1300, and the mho gal L (above Cabot Corp. make), and a copper phthalocyanine blue -- A Phthalocyanine Green, sky blue, a rhodamine lake, a Malachite-Green lake, A Violet Lake, a peacock-blue lake, the naphthol green B The naphthol green Y, the naphthol yellow S, naphthol red, RISORU first yellow 2G and Permanent-Red 4R, a Brilliant Fast Scarlet, Hansa yellow, a benzidine yellow, a Lithol Red, Lake Red C Organic pigments, such as Lake-Red D, brilliant carmin 6B, and Permanent-Red F5R, pigment scarlet 3B indigo, thioindigo oil pink, and Bordeaux 10B, are mentioned. A coloring agent is refined, in order to raise the specific resistance of ink, as described previously.

[0029] The above coloring agent can be kneaded and ground with oil, a resin, a varnish, etc. 2 rolls, a flasher, etc., and a pigment can be processed. This flash plate coloring agent by which surface treatment was carried out by the resin etc. raises the specific resistance of Q/M and ink, and gathers the regurgitation nature of ink, and the regurgitation solid-content content of ink. As a resin with which a resin treatment is presented, rosin modified resin, a silicon content resin, acrylic resin, a polyolefine, or its copolymer is suitable.

[0030] It is desirable to use the following material as an additive further as a material of ink for improvement, such as control of dispersibility, polar control, fixing nature, and the amount (Q/M) of specific charges. As an additive here, a silicon content copolymer is effective. this thing -- a ratio -- the inside of solution -- the bottom of existence of a polymerization initiator -- the following general formula (I)

[0031]

[Formula 1]



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n=1\sim10$ の整数)

$-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$

$-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、

$-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、

$-(\text{CH}_2)\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 、

$-\text{C}_2\text{H}_5$ 、ハロゲン原子、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

より選ばれ、全部が異なっている一部又は全部が同一であってもよく、

$\text{R}^8$ は $-\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ であり、 $n_1$ は $1\sim500$ の整数、 $n_2$ は $1\sim10$ の整数を表わす)

The non-drainage system silicon content copolymer which came out, was made to carry out the polymerization of the polymerization nature silicon compound and the monomer which can be copolymerized expressed, and was obtained is raised.

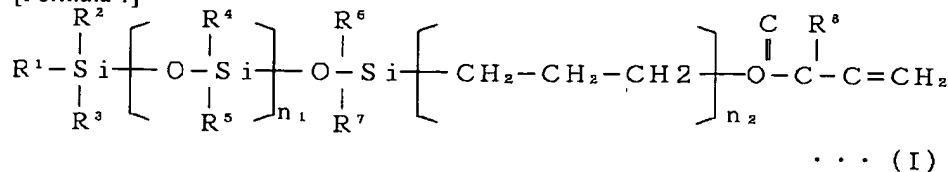
[0032] That to which copolymerization of the monomer which lauryl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, laurylacrylate, etc. were raised to the non-aqueous solvent as a monomer which carries out an after [ a polymerization ] solvation as a monomer which is expressed with the aforementioned general formula (I), and in which a compound and copolymerization are possible, and had polar groups, such as a methacrylic acid, boletic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, glycidyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, and dimethylaminoethyl methacrylate, was carried out is also suitable.

[0033] Furthermore, it can also use as a crosslinked polymer which copolymerized a cross-linking monomer, styrene, methyl methacrylate, n-butyl methacrylate, etc.

[0034] If the example of a compound expressed with the general formula (I) here is given, it will be as in Table 1.


[0035]

[Formula 1]



[0036]

[Table 1]

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>
化合物 1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1	1
化合物 2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	10	1
化合物 3	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	44	1
化合物 4	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	131	1
化合物 5	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1	1
化合物 6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-CH}_2 \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	1	1
化合物 7	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	400	1
化合物 8	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COOH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	1	3
化合物 9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-O-C-CH}_2 \end{array}$	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-NH <sub>2</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-H	300	1
化合物 10	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-CH <sub>3</sub>	1	1

[0037] Although the configuration of the charged particle in this invention becomes what changed with manufacture conditions and others, the shape of a fiber and its spherical thing are preferably good. It is thought that the cohesive force between particles increases by having a fiber on the front face of an ink particle, and \*\*\*\*\* and fixing nature of the reason improve. Moreover, in the case of a spherical thing, \*\*\*\* voltage can be lowered.

[0038] It will be as follows if the example of manufacture of the resin used by this invention is given.

[0039] Example -1 of manufacture of an additive resin (example which considered especially fixing nature)

A polymerization solvent (Isopar H) 200g Vinyltoluene 50g Lauryl methacrylate 50g Dimethylaminoethyl methacrylate 0.5g Azobisisobutyronitril The polymerization of the constituent which consists of 5g was carried out at 80 degrees C for the 3 TSU mouth flask for 6 hours. Conversion obtained the polymerization object with a viscosity of 30.4cps 93%. The polymerization object was repeated and refined with a methanol, Isopar H, and toluene. The ink constituent using the resin by this kind of example of manufacture is excellent in fixing nature.

[0040] Example -2 of manufacture of a resin (example which considered the insulation and the regurgitation nature of ink

especially)

A polymerization solvent (silicone-oil KF96L-1.5) 200g Humic-acid salt 10g FM-0711 (reactant silicone) 30g Styrene 10g Maleic anhydride 3g Benzoyl peroxide The polymerization of the constituent which consists of 3g was carried out at 90 degrees C for the 3 TSU mouth flask for 8 hours. Conversion obtained the polymerization object with a viscosity of 15cps 92%. The polymerization object was repeated and refined by the methanol, toluene, and the silicone oil. The ink using the resin by this kind of example of manufacture is excellent in insulation and ink regurgitation nature.

[0041] Example -3 of manufacture of a resin (example which considered especially the electrification property)

A polymerization solvent (isopropyl myristate) 200g Vinyltoluene 10g Vinyl pyrrolidone 10g Allyl-compound methacrylate 10g Azobisisobutyronitril The constituent which consists of 3g was made to react at 85 degrees C for a 3 TSU mouth flask for 10 hours.

[0042] Next, isobutyl methacrylate 20g, 10g [ of acrylic acids ], and benzoyl peroxide 1g was added to this resultant, it distributed at 90 degrees C for 6 hours, and 89% of conversion and the resin dispersant of viscosity 18cp were built. This distributed liquid was refined by the methanol and the isopropyl myristate. In addition, the polymer pigment which mixed and carried out the polymerization of the coloring agent into the monomer or the dispersion medium can be built, and it can also consider as the ink constituent of this invention. In order to prevent the specific resistance fall under voltage and impression also in this case, a polymer pigment is carefully refined in alcohol etc. The ink using the resin by this kind using the vinyl pyrrolidone of example of manufacture considers the electrification property beforehand.

[0043]

[Example] An example explains this invention to a detail further.

[0044] Example 1 Carbon (Mitsubishi #44); [ What was refined with a methanol and toluene ] 10 weight sections A humic acid / polyvinyl pyrrolidone / methacrylic-acid copolymer (50 / 45/5-fold quantitative ratio) 20 weight sections Lauryl alcohol The ink constituent of 300 weight \*\*\*\* was distributed by attritor for 4 hours. Melt viscosity [ in / 1.6x10<sup>11</sup> ohmcm and 120 degrees C / in the specific resistance of this thing ] was 70 pa-s. When ink was made to breathe out from 10mm distance between each regurgitation section, an electrode, or a printing base (1) in the regurgitation experiment equipment (A method, B method, C method) of the below-mentioned ink jet, by A method, ink was breathed out with the applied voltage of 510 volts in 460 volts and C method in 310 volts and B method. The ink by which the solid content of the ink in front of the regurgitation was breathed out by A method 9.1% was [ C method of B method ] 25.5% of high solid content 30.3% 26.5%. [0045] primary fixing nature -- 11 minutes and 28 seconds (time until the ink breathed out by the paper is established (sec)), and secondary fixing nature -- 62% (it measures with a clock meter method), and picture (however, based on concentration after eraser 5 round-trip elimination) / [initial printing concentration] x100(%) concentration -- 1.28 and a printing dot diameter -- A method: -- it was measured with about 76 micrometers, respectively

[0046] For example of comparison 1 comparison, commercial ink (INK CARTRIDGE HG ICI of EPSON) was used and it tested like the example 1. In at least 5000 volts, ink completely breathes out A method, B method, and C method, and there was nothing. The specific resistance of Q/M of this ink was below 108-ohmcm in 0.

[0047] Ink-jet regurgitation experiment equipment used what was shown in drawing 1 (A method), the thing (B method) shown in drawing 2, the thing (C method) shown in drawing 3, and the thing (D method) shown in drawing 4. That is, A method measured the applied voltage in which puts ink into a syringe (2), namely, (high voltage power supply) impresses voltage from an H.V.P (high voltage power source) direct current (DC) and (6), and ink carries out the regurgitation from 10mm distance on an electrode or a printing base (1). The thing and C method with which B method applied ink at the nose of cam of a nail (3) apply ink to the side of a flat-surface copper-electrode board (4) uniformly similarly. D method set the printing base (1) on the display (5) (here, static electricity of the display of NEC9801 is used), and measured the voltage by which ink is breathed out from the nose of cam of a syringe (2) or a nail (3). in addition, the ink of this invention -- the positive/negative of applied voltage -- there is the feature in which the regurgitation of either is possible

[0048] (Measuring method of specific resistance (R)) the product made from brass -- 20ml of samples is taken in electrode 40mmx50mm, 10mm of inter-electrode distance, and an electrodeposited cell with a capacity of 20ml, and it is impressed by this for 50 seconds with the applied voltage DC of 1000 volts (E) The current value (I) when impressing for 50 seconds is measured, and it asks from the following formula.

$$R = \frac{E}{I}$$

(Measurement of \*\*\*\*) It measures with the SACP-3 particle-size-distribution plan by Shimadzu Corp.

(Melt viscosity) In 120 degrees C, it measures by the dynamic spectrometer of REOMETO Rix Corp.

(Electron microscope photograph of a toner) It observes with a transmission electron microscope (made in [ H-500 ] Hitachi H).

(Measuring method of the amount (Q/M) of specific charges) the product made from brass -- 20ml of samples is taken in electrode 40mmx50mm, 10mm of inter-electrode distance, and an electrodeposited cell with a capacity of 20ml, and it is impressed by this for 50 seconds with the applied voltage DC of 1000 volts Q/M carries out weighing capacity of the ink weight electrodeposited to the electrode board, measures the amount of addition charges, and calculates it from the following formula.

The amount of Q/M= addition charges (muc) / electrodeposited object weight (g)

[0049] Example 2 Pigment No.25 (the Morimura bar dish company make) 10 weight sections Lauryl methacrylate/glycidyl



methacrylate/ A vinylpyridine (80/15 / 5 mole ratio) copolymer 5 weight sections Humic-acid salt 5 weight sections Isopar H The ink constituent of 300 weight \*\*\*\* was distributed by attritor for 3 hours. The mean particle diameters were 155microc/g and the specific resistance of about 0.1 micrometers and Q/M ] 1.5x10<sup>12</sup>-ohmm, and the melt viscosity in 120 degrees C was 16.5 p-s. In the regurgitation experiment equipment of A method, B method, and C method, when ink was made to breathe out from 10mm distance between each regurgitation section, an electrode, or a printing base (1), by A method, ink was breathed out with the applied voltage of 460 volts by 240 volts and C method in 260 volts and B method. The solid contents of the ink in front of the regurgitation were 25.4% of A methods, 29.1% of B methods, and 30.5% of C methods in the breathed-out ink 6.2%. In all, the solid content of ink went up.

Primary fixing 48-second secondary fixing 71% picture concentration Diameter of a 1.40 printing dot A: About 50 micrometers [0050] Although tested like the example 2 except having used example of comparison 2 marketing ink (IBM INK Cartridge), as for the regurgitation of ink, even the applied voltage of 5000 volts was not accepted for A method, B method, and C method. The amount (Q/M) of specific charges was 0, and specific resistance was below 108ohmm. Moreover, by A method, with 620 volts and B method, by 1200 volts and C method, although ink was able to carry out the regurgitation on the voltage of 1000 volts, rather than the example 2, the regurgitation of ink took the high voltage to the ink except the lauryl methacrylate / glycidyl methacrylate / vinylpyridine (80/15 / 15 mole ratios) copolymer of the aforementioned additive, and the humic acid. The amount (Q/M) of specific charges was 65microc/g.

[0051] Example 3 flash-plate DOPIGUMENTO No.5 (the Morimura bar dish company make) 10 weight sections silicone oil (KF96L-1.5) The paint shaker distributed the ink constituent of 300 weight \*\*\*\* for 6 hours. Melt viscosity [ in / 1.6x10<sup>14</sup>ohmm and 120 degrees C / particle diameter / about 0.3 micrometers and the amount (Q/M) of specific charges, and / in specific resistance ] was 160 p-s. / 320microc/g When ink was made to breathe out from 10mm distance between each regurgitation section, an electrode, or a printing base (1) in the regurgitation experiment equipment (A method, B method, C method) of an ink jet, by A method, ink was breathed out with the applied voltage of 105 volts in 245 volts and C method in 210 volts and B method. Moreover, with the equipment using the display (5) of D method, 80mm distance to ink was breathed out from the nose of cam of 100mm and a nail (3) from the syringe (2). The ink in which the solid content of ink was breathed out from A method 3.2% was [ C of B ] 28.2% 32.6% 29.4%.

Primary fixing nature 30-second secondary fixing nature 70% picture concentration Diameter of a 1.40 printing dot 42 micrometers [0052] Example 4 Flash plate DOPIGUMENTO No.1 (the Morimura bar dish company make) (a methanol refines) 10 weight sections Resin of the example -2 of manufacture (it refines carefully with a methanol and toluene) 20 weight sections Silicone oil (KF995) The ink constituent of 300 weight \*\*\*\* was distributed by attritor for 3 hours. Melt viscosity [ in / 660microc/g, specific resistance 3.8x10<sup>13</sup>ohmm, and 120 degrees C / particle diameter / in about 0.1 micrometers and the amount (Q/M) of specific charges ] was 460 p-s. When the regurgitation experiment was conducted like the example 3, by A method, ink was breathed out with the applied voltage of 300 volts in 300 volts and C method in 280 volts and B method. Moreover, when the display (5) of D method was used, from the syringe (2), ink was breathed out from 95mm distance from the nose of cam of 130mm and a nail (3).

[0053] In addition, by the examination using the testing device shown in drawing 5, the regurgitation of the ink was able to be carried out in the applied voltage of 150 volts. Moreover, as compared with the applied voltage of 1000 volts at the time of making ink breathe out from 90mm distance, the regurgitation of this was able to be carried out more on low voltage using the ink composition which distributed the organic pigment in the in paraffin series liquid whose initial \*\*\*\*\* is 159 degrees C using this equipment with a regurgitation section aperture of 25 micrometers.

Primary fixing nature 40-second secondary fixing nature 75% picture concentration Diameter of a 1.38 printing dot The beautiful character was able to be manually written in the paper on the display (5) of about 40micromD method 100mm from the syringe (2), making ink breathe out from the place which got used.

[0054] Example 5 Polymerization toner (globular form with a particle size of 0.3micro) 20 weight sections Silicone oil (KF994) The ink constituent of 300 weight \*\*\*\* was distributed by attritor for 3 hours. About 0.3 micrometers, specific resistance 3.5x10<sup>12</sup>ohmm, and 120-degree C melt viscosity of the particle diameter were 6,300 p-s. Ink was negative polarity. When the regurgitation test was performed like the example 3, by A method, ink was breathed out by 300 volts in 210 volts and C method in 200 volts and B method. Moreover, on the display (5) of D method, ink was breathed out from 135mm distance from 160mm and the nail (3) with the syringe (2).

Primary fixing nature 18-second secondary fixing nature 76% picture concentration Diameter of a 1.46 printing dot 30 micrometers also of heat roller fixing were also possible again. When it was made to breathe out similarly with negative applied voltage, by A method, ink was breathed out by (-) 180 volt in (-) 120 volt and C method in (-) 210 volt and B method.

[0055] Example 6 Carbon black (Mitsubishi Kasei Corp. make) #44 20 weight sections Ethylene / vinyl acetate copolymer (85/15-fold quantitative ratio) 10 weight sections Silicone oil (KF96L-1.0) At 50 degrees C, it distributed for 1 hour and the ink constituent of 300 weight \*\*\*\* was quenched. The particle diameter was [ 40microc/g and the specific resistance of about 1.8 micrometers and the amount (Q/M) of specific charges ] 800 p-s in 4.4x10<sup>14</sup>ohmm and 120 degrees C of melt viscosity. Moreover, the configuration of the particle by the electron microscope photograph was a fiber-like. When the regurgitation test was performed like the example 3, in A method, it was 360 volts by 260 volts and B method in 260 volts and C method. Primary fixing nature 5.8-second secondary fixing nature 89% picture concentration Diameter of a 1.51 printing dot Since the ink particle by which about 24-micrometer electric charge was carried out is a fiber-like, regurgitation applied voltage thinks

for making the strong floc of ink breathe out slowly. Therefore, that from which the above good results are obtained is presumed. When this ink was made to print by the printer of the Bubble Jet by the canon company, the good print of fixing nature was obtained by high concentration.

[0056] In ink prescription of example 7 example 2, lauryl methacrylate / green JIRUMETA chestnut rate / vinyl viridin (80/15 / 15 mole ratios) copolymer was distributed in 20 weight sections, and the humic acid was distributed by 15 weight sections, in addition attritor for 3 hours. Melt viscosity [ in / 980microc/g and 120 degrees C / a mean particle diameter and / in Q/M ] was 2800 pa-sec. / 0.04 micrometers The regurgitation nature of ink was breathed out by 280 volts and B method with A method, and ink was breathed out with the applied voltage of 305 volts by 300 volts and C method. Primary fixing nature was a diameter of a dot with secondary fixing nature as small [ the diameter of 74% and a picture concentration 1.36 printing dot ] as 48 micrometers for 62 seconds.

[0057] In example 8 example 7, ink was created [ the copolymer ] for 1 weight section humic acid to the 0.1 weight section, in addition this appearance. It was melt viscosity 10.8 pa-sec [ in / 12microc/g and 120 degrees C / the mean particle diameter of ink, and / in Q/M ]. / 0.9 micrometers The regurgitation nature of ink was [ in A method ] 60% of secondary fixing nature, picture concentration 1.21, and 86 micrometers of printing dot nature for 600 volts, and primary fixing nature 69 seconds by 460 volts and B method in 495 volts and C method.

[0058] In example 9 (example in case Q/M of a charged particle is large and is an ink constituent with the high electric resistance of an ink constituent) example 6, ink was similarly created using what refined carbon black by toluene and ethanol. Melt viscosity [ in / 1.5x10<sup>16</sup> ohm-cm and 120 degrees C / mean particle diameter / in 2.5 micrometer specific resistance ] was 980 pa-sec, and Q/M was 580microc/g. In A method, it was 340 volts by 245 volts and B method in 250 volts and C method. moreover, primary fixing nature 5.6-second secondary fixing nature 89% picture concentration Diameter of a 1.53 printing dot About 22 micrometers came out. The ink of high picture concentration and high fixing nature was obtained with the small diameter of a dot.

[0059] (Example in case Q/M of a charged particle is small and the electric resistance of an ink constituent is a low ink constituent)

Manganese-naphthenate 0.02gr was added to ink prescription of example 10 example 1, and the ink constituent was obtained similarly. Melt viscosity [ in / 0.8 micrometer 120 degree C / specific resistance / of this thing / 1.5x10<sup>10</sup>ohmcm and Q/M, and / in a mean particle diameter ] was 65 pa-sec. / 48microc/gr In A method, as for 500 volts and C method, ink was breathed out with the applied voltage of 620 volts by 460 volts and B method. As for B method, 23.1% of solid content was obtained for the ink by which the solid content of the ink in front of the regurgitation was breathed out by 9.1%A method 24.1% 20.6%, as for C method. As for secondary fixing nature, 1.21 and 83 micrometers of printing dot \*\*\*\* were obtained for primary fixing nature 60% for 13 minutes and 5 seconds, as for picture concentration. These results are collectively shown in the next table 2.

[0060]

[Table 2]

	比抵抗 抗 ( $\Omega$ ·cm)	Q/M ( $\mu\text{C}/(\mu\text{m})$ g)	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	溶解 粘度 (pa· sec)	インク吐出の 印加電圧 (V)			インク固形分 (%)				1次 定着 性 ( Sec)	2次 定着 性 (%)	画像 濃度 (A方式 考)	印字ドッ トの直径 ( $\mu\text{m}$ )	備考
					A方式	B方式	C方式	吐出 前	吐出後							
									A方式	B方式	C方式					
実施例 1	$1.6 \times 10^{11}$	300	0.31	70	310	460	510	9.1	26.5	30.3	25.5	68.2	62.1	28	76	
比較例 1	$10^8$ 以下	0	-	-	5000Vでインク を吐出せず			不吐出のため測定不能								2
実施例 2	$1.5 \times 10^{12}$	155	0.1	16.5	260	240	460	6.2	24.5	29.1	30.5	48	71	1.40	50	
比較例 2	$10^8$ 以下	65	-	-	5000Vでインク を吐出せず			不吐出のため測定不能								3
実施例 3	$1.6 \times 10^{14}$	140	0.3	160	210	245	105	3.2	29.4	32.6	28.2	30	70	1.40	42	
実施例 4	$3.8 \times 10^{13}$	660	0.1	460	280	300	300	D方式；注射器（2）から130mm、 釘（4）から95mmで吐出可				40	75	1.38	40	
実施例 5	$3.5 \times 10^{12}$	180	0.36	300	200 -210	210 -120	300 -180	←実施例3と同様に吐出の場合 ←負の印加電圧の場合				18	76	1.46	30	4
実施例 6	$4.4 \times 10^{11}$	40	1.8	800	260	260	360	インク粒子は、ファイバー状				5.8	89	1.51	24	
実施例 7	$6.4 \times 10^{13}$	9800	0.04	2800	280	300	305	10.0	18.0	22.5	23.8	62	74	1.36	48	
実施例 8	$2.5 \times 10^{14}$	12	0.91	10.8	460	495	600	3.5	18.9	25.1	24.8	63	60	1.21	86	
実施例 9	$1.5 \times 10^{15}$	580	2.5	980	245	250	340	9.0	29.8	38.2	36.5	5.6	83	1.53	22	
実施例 10	$1.5 \times 10^{19}$	48	0.8	65	460	500	620	9.1	20.6	24.1	23.1	13.5	60	1.21	83	

備考 1：D方式の場合、実施例4のインクの方が低電圧で吐出できる

2：INK CARTRIDGE HG IHI（エプソン社）

3：IBM INK CARTRIDGE（IBM社）

4：D方式の場合、注射器（2）から160mm、釘（4）から135mmで吐出可

[0061] It taught the example 11 Isopar H100 section, the copper-phthalocyanine-blue 15 section, the methacrylic denaturation silicon compound (Shin-etsu chemistry company make : X-22 -5002) 30 section, the 2 and 4-tolylene diisocyanate 5 section, the BPO(benzoyl PAOKI site)3 section and the acrylic-acid 2 section, and the flask, and the cyano chromatism liquid (C) which is made to react at 90 degrees C for 12 hours, and contains a cyano color resin particle was manufactured, agitating well.

[0062] the aforementioned cyanogen chromatism liquid C50g -- Isopar H 11. -- distributing -- an electrophotography liquid-development agent -- carrying out -- this developer and the Ricoh make -- the experiment copied to the same copying paper as the case of an example 1 using wet copying machine CT-5085 was conducted, and the quality copy picture of picture concentration 1.29, 6.3 resolution/mm, and 7.0 steps of gradation nature was acquired Moreover, the rate of picture fixing is 68%, and it was admitted that the fixing nature and dispersibility of the liquid-development agent which dilutes the cyano chromatism liquid C used for this experiment, and is manufactured were good.

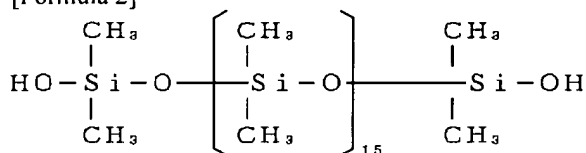
[0063] Reactant silicon compound No.4 shown below instead of the methacrylic denaturation silicon compound used in the example 12 example 11 were used, and cyano chromatism liquid D was created completely like the example 11 except it. When this distributed liquid was diluted completely like the case of an example 11, it considered as the liquid-development agent and the completely same evaluation experiment as the case of an example 11 was conducted using this developer, the quality copy picture of picture concentration 1.44, 7.2 resolution/mm, and 7.0 steps of gradation nature was acquired. Moreover, the cyano chromatism liquid D created in this example was a coloring agent which gives the copy picture of water-repellent oil repellency, and was the coloring agent which can be established with a heat roller. And the rate of picture fixing was very as high as 81%.

[0064] The cyano chromatism liquid D obtained by this example had many advantages also as ink for ink jets, such as a slit jet method which uses a pin electrode, a piezo jet method, and Bubble Jet, and that of this ink for ink jets was [ both

regurgitation nature and picture quality } good.

[0065]

[Formula 2]



[0066] Isopar H(exon chemistry company make)300g was taken in example 13 flask, and it heated at 90 degrees C. In this, kaya set yellow A-G50g and X-22-176B(Shin-etsu chemistry company make) 100g of silicon oligomer were taken, and it mixed at 90 degrees C for 3 hours. Methyl methacrylate 50g, glycidyl methacrylate 3g, isophorone diisocyanate 30g, and BPO(benzoyl peroxide)0.5g were added to this mixed liquor, it distributed at 90 degrees C for 6 hours, and the electrophotography liquid-development agent was adjusted. Here, in order that silicon oligomer X-22-176B with a hydroxyl group may react with isophorone diisocyanate and may build a urethane bond, it is thought that the polymer toner particle which connoted the pigment can be created.

[0067] When 100-degree C warm air fixing was performed for this developer by RIKOPI 400i by Ricoh Co., Ltd., it was 80% of rates of fixing, and OPH color-reproduction nature was also good.

Rate =(ID/ID behind the 10th floor of clock meter) x of fixing100%[0068] Ethylene-maleic-anhydride copolymersg [ 500 ], 2, and 2 and 4-trimethyl pro pantry isophorone diisocyanate 15g and six B200g of carmine were taken to the example 14 kneader kneading machine, and it kneaded at 100 degrees C for 1 hour. Next, lauryl methacrylate 150g, glycidyl methacrylate 30g, and BPO2g were mixed, and the polymerization was carried out at 90 degrees C for 6 hours. Next, dodecyl amine 0.1g was added and the esterification reaction was performed at 80 degrees C for 20 hours. Furthermore, Isopar H1200g was added and the electrophotography liquid-development agent was adjusted. This developer was able to be established by 80-degree C warm air by RIKOPI 400i. The color-reproduction nature of OHP of the rate of fixing was also good 88%.

[0069] It was almost good although the rate of fixing was inferior to a warm air fixing method in the color-reproduction nature of OHP a little 74% when copied by the 120-degree C rear-face fixing method by RIKOPI 400i. In addition, the electrophotography liquid-development agent obtained in this example 14 can be used as ink for ink-jet record as well as the developer obtained in the example 13.

[0070]

[Effect of the Invention] Although the effect which was excellent in many is done so according to this invention so that clearly from the above-mentioned result, the influence and flight mode which the charged particle of ink receives as this was already described are considered to be eye a peculiar hatchet in a certain meaning in this invention. Drawing 6 is for explaining the flight difference in the concept of the ink of such this invention, and the conventional ink for ink jets in model, 6a shows in model the flight mode of the ink of this invention in which the solid content of flight ink increased, and 6b shows the flight mode of the conventional ink for ink jets in model here. However, the flight model of the above-mentioned proposal is for helping an understanding of this invention, and thereby, we are not going for us not to be going to adhere to this model stubbornly, and to restrict this invention, either. the essence and the effect of this invention -- the above -- the persons concerned should be enough understood to be the examples of many [ concrete ] by the result

[0071] Moreover, according to the new manufacture method of the coloring agent used for an electrophotography liquid-development agent, the ink for ink jets, printing ink, a paint, etc. concerning this invention, the effect that the coloring agent which forms the picture in which picture concentration is high, the coloring agent which can offer the picture which was excellent also in resolution, contrast, and gradation nature is obtained, and the fixing nature after image formation has a water-repellent oil-repellency paint film highly according to this manufacture method is obtained does so.

[0072] According to \*\*\*\*\*, the diameter of a flight dot of moderate ink is obtained, and a good-quality picture is acquired. Moreover, without producing sedimentation of a charged particle, it does not see, but the good picture in a point without bleeding of a picture is acquired, the bleeding phenomenon of ink can adjust good ink, specific resistance goes up, its regurgitation nature of ink improves, and its control of the dispersibility of ink, polar control, fixing nature, and specific resistance improves. Furthermore, with the aforementioned ink-jet method using these ink, the cohesive force between ink particles can be changed and a picture improves further also at the point regurgitation nature and whose fixing nature improve.

---

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08291267 A**

(43) Date of publication of application: **05 . 11 . 96**

(51) Int. Cl.

**C09D 11/00**  
**C09D 11/00**  
**B41J 2/01**

(21) Application number: **07173022**

(22) Date of filing: **16 . 06 . 95**

(30) Priority:     **17 . 06 . 94 JP 06159205**  
                  **23 . 02 . 95 JP 07 58264**  
                  **29 . 08 . 94 JP 06227274**  
                  **28 . 10 . 94 JP 06289055**  
                  **16 . 12 . 94 JP 06333881**

(71) Applicant: **RICOH CO LTD**

(72) Inventor:   **TSUBUSHI KAZUO**  
                  **KINOSHITA NOBUTAKA**  
                  **ASAMI TAKESHI**  
                  **GOTO AKIHIKO**  
                  **UMEMURA KAZUHIKO**  
                  **MIZUNO KAZUYO**  
                  **OGAWARA MAKOTO**

**(54) INK COMPOSITION AND NEW METHOD FOR RECORDING**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink composition containing charged particles comprising a dispersant and a coloring agent as a main component, controlled in the electric resistance of the obtained composition or in the specific charge amount of the charged particles to specific values, respectively, and excellent in image concentration, contrast, resolution and fixation to substrates, and useful for electronic photography, etc.

CONSTITUTION: This ink composition contains charged particles containing a dispersant such as a silicone

oil, a fatty acid ester, a fluoro oil or an aliphatic hydrocarbon alcohol and a coloring agent (especially having a resin or oil layer on its surface) (e.g. a polymer toner comprising a system containing the coloring agent, a polymerizable monomer and a non-aqueous solvent as main components and having an average particle diameter of 0.01-10 $\mu$ m and a melt viscosity of 0.1-10000pa.sec) as a main component, and satisfies that the specific charged amount of the charged particles (Q/M) is 10-1000 $\mu$ c/g or that the electric resistance of the obtained composition is 10<sup>10</sup> $\Omega$ .cm or larger.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-291267

(43)公開日 平成8年(1996)11月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
	P T E			P T E
B 4 1 J 2/01			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平7-173022	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成7年(1995)6月16日	(72)発明者	津布子 一男 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31)優先権主張番号	特願平6-159205	(72)発明者	木下 宣孝 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32)優先日	平6(1994)6月17日	(72)発明者	浅見 剛 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 武井 秀彦
(31)優先権主張番号	特願平7-58264		
(32)優先日	平7(1995)2月23日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平6-227274		
(32)優先日	平6(1994)8月29日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インク組成物および新規記録方法

(57)【要約】

【目的】 低印加電圧で飛翔して紙、プラスチック、金属などの基体への定着性にすぐれ、しかも高画像濃度、高解像度で印字できるインク組成物を提供すること、及びこのインクを用いた新規な記録方法を提供すること。

【構成】 分散媒、着色剤及び樹脂を少なくとも含む荷電粒子を主成分とし、かつ、その荷電粒子の比電荷量が  $10 \sim 1000 \mu c / g$  インクの比抵抗が  $10^{10} \Omega cm$  以上、インクの乾燥状態での溶融粘度が  $0.1 \sim 1000 pa \cdot s$  であることを特徴とするインク組成物、及びこれを用い、インクの吐出部が針状、ノズル状又はライン状ヘッドであり、前記インク組成物のインクの荷電粒子と同極性又は反対極性の印加電圧によりインクを吐出させることを特徴とする新規な記録方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分散媒および着色剤を少なくとも含む荷電粒子を主成分とし、下記条件 A と B の少なくとも一つを満足することを特徴とするインク組成物。

A：荷電粒子の比電荷量（ $Q/M$ ）が  $10 \sim 1,000 \mu c/g$  である。

B：インク組成物の電気抵抗が  $10^{10} \Omega \cdot cm$  以上である。

【請求項 2】 前記荷電粒子の平均粒子径が  $0.01 \sim 10 \mu m$  で、熔融粘度が  $0.1 \sim 10,000 Pa \cdot sec$  である請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 3】 前記分散媒がシリコンオイル、脂肪酸エステル、フッ素オイル、または脂肪族炭化水素アルコールの何れかである請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 4】 表面に樹脂またはオイルの層を有する着色剤よりなる請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 5】 珪素含有重合体、ポリオレフィン、又はオレフィンとの共重合体、ロジン又はその変性樹脂等を含む、請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 6】 前記荷電粒子は球状、ファイバー状又は不定形の混合した形状である請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 7】 前記荷電粒子が着色剤、重合性モノマー及び非水溶媒を主成分とする系から得られた重合トナーであることを特徴とする、請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 8】 着色剤と  $40^\circ C$  以上の非水溶媒に溶解するか又は軟化する高分子物質とを少なくとも含む系に、モノマー及び重合開始剤を混合し重号してなることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット用及び電子写真用インク組成物。

【請求項 9】 原料として顔料及び／又は染料と活性水素を有する反応性シリコン化合物とイソシアネート化合物とを少なくとも含み、これらの原料が非水溶媒中に分散されている分散液を加熱して反応させて得られる着色剤を使用することを特徴とする請求項 1 記載のインク組成物を製造する方法。

【請求項 10】 インクの吐出部がペンプロッターノズル方式になっており、請求項 1～8 のいずれかの荷電されたインクを帯電された基体に飛翔させることを特徴とする記録方法。

【請求項 11】 インクの吐出部が針状、ノズル状又はラインヘッド状であり、請求項 1～8 のいずれかのインクの荷電粒子と同極性又は反対極性の印加電圧により該インクを吐出させることを特徴とする記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電印刷、静電記録あるいは印刷インキ、インクジェット用インキ、塗料等に使用される、インキ組成物及びその製造方

法並びにその使用プロセスに関するものであり、また、荷電されたインクを帯電された基体に飛翔させることを特徴とする記録方法、並びにそのインク組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は一般にノズル、スリット或いは多孔質フィルム等から液体あるいは固体インクを吐出し、これを紙、布、フィルム等に付着させて記録を行うものである。インクジェット記録方式のプリンターは、使用時の音が小さく、また小型で安価である等の利点から随所で用いられている。また、プリンターの更なる検討が精力的に行われ、特に黒色の単色プリンターとして、レポート用紙、コピー用紙等のいわゆる普通紙上に良好な印字品質が得られるプリンターも市販されるに至っている。

【0003】 湿式トナージェット記録方式の例としては、①ラインヘッドの先端にトナー粒子の極性と同極性の電圧を印加してトナー粒子の凝集体をつくり、この凝集体を吐出させる印字方式（PCT/AU92-00665）や②現像ローラと電子写真感光体その間の現像ギャップを隔てて近接配備され現像ローラ表面の湿式トナーを感光体の潜像電位に飛翔させる手段を有する印字方式（特開平 6-137791 号公報、特願平 5-301900 号明細書）などが提案されている。米国特許第 3,060,429 号明細書には、静電的に現像液を吸引する静電的なインクジェット印字方式が記載されている。この方式は、好適にはインク滴のジェット流を遮断又は制御するための開閉電極及びインク滴飛翔経路を調節するための電極対を 2 対有し、荷電現像滴を発生させる段階、該ノズルと板状電極との間に高電圧を印加しながら、現像液を含んだノズルから該現像液滴を板状電極に向けて加速させる段階、及びインク滴が板状電極に到達する直前に該板状電極の手前に設けられた紙上にインク滴を供給する段階、を含んでいる。

【0004】 また、インクジェットプリンタに使用されるインクに関しては、（1）紙上で滲み、かぶりのない高解像度、高濃度で均一な画像が得られること、（2）ノズル先端でインク乾燥による目詰まりが発生せず、常に吐出応答性、吐出安定性が良好であること、（3）紙上においてインクの乾燥性がよいこと、（4）画像の堅ろう性がよいこと、（5）長期保存安定性がよいこと、などが要求される。

【0005】 これらの要求を満足すべく、従来よりインクジェット記録用インクについての多くの検討がなされ、種々の添加剤の検討、あるいは数々の水溶性有機溶剤の検討が行われており、そして例えば、界面活性剤を使用する（特公昭 62-11781 号公報）こと、及び、酸化エチレンと酸化プロピレンとのブロック共重合体を使用する（特開平 1-25789 号公報）ことが従来から提案されている。加えて、インクジェット記録方

式で用いる湿式トナーにおいては、分散媒には主としてイソパラフィン、着色剤にはカーボンブラック、有機顔料等が用いられている。

【0006】また、電子写真現像剤は従来より、一般に着色剤と樹脂、極性制御剤などを混練し、粉碎し5～10 $\mu\text{m}$ の粉体粒子とした乾式電子写真現像剤がつくられていた。また、非水溶媒を用いた電子写真液体現像剤には、一般的に、非水系樹脂分散液と着色剤とを分散混合し、粒子径0.5～2 $\mu\text{m}$ にしたものが用いられている。そしてこれらの比較では、後者の液体現像剤の使用の方がより鮮明な画像が得られる。

【0007】ところで、液体現像剤の調整には非水系樹脂分散液が使用されるが、この非水系樹脂分散液（以下、NADという）は、顔料等の着色剤を溶媒の中で安定に分散させるために用いられ、一般的には両親媒性樹脂が使われる。この両親媒性樹脂はビニル重合体から導かれており、特にグラフト重合体が主に使用されている。しかしながら、グラフト重合体の製造時に、比較的多量に副生する非水系溶媒に可溶性のグラフト化されていない重合体や不溶性の重合体が着色剤に対する分散性を悪くするため、長期間の保存中に沈降が起るといった問題があった。

【0008】静電潜像用液体現像剤、塗料等に用いられている非水系樹脂分散液及びその製造方法については、これまでに種々の提案がなされている。例えば、特公昭62-3859号公報に記載された電子写真用液体現像剤にはトナー粒子を形成する樹脂として天然樹脂変性熱硬化性樹脂を長鎖アルキル基含有モノマー中で反応させた樹脂が提案されている。

【0009】しかしながら、これらの非水系樹脂分散液は、着色剤の分散安定性の改善には効果があるが、未だ、十分な分散安定性を有するNADとはいえない。特公昭56-10619号公報には液体トナーの重合体の記述がある。このものは、非水溶媒中で0.4～0.8 $\mu\text{m}$ の白色ラテックスを合成し、次いでビクトリアブルーの如き染料で白色ラテックスを染着した液体トナーである。この場合、黒色トナーをつくるのが困難なことで染料系なので画像濃度が低いことや、光退色などの欠点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】要するに、従来提案されているインクジェット記録用インクにおいて、前記5点の要求の全てを満足するものはいまだ得られていない。一方、フルカラー画像の得られるインクジェット記録方式のプリンターも幾つか市販されているが、これらは、普通紙上にプリントすると、乾燥性が悪く、プリンターの高速出力が妨げられるだけでなく、異なった色調のインクが乱れて混じり合い、忠実な画像再現が得られない。したがって、通常は、表面処理を施した特殊専用紙を使用することが必要であり、そのため、1枚当りの

プリントのコストが高くなり、汎用のプリンターとしての普及は困難になる。また、インクに有機溶剤を使用した湿式トナージェット方式では湿式トナーを吐出ヘッドまたは現像ローラ表面から吐出又は飛翔させるには高い電圧が必要であった。更に、印字したものの紙への定着性が悪く、画像濃度も低いものであった。また高解像度が得にくかった。

【0011】本発明の目的は、従来技術における前記欠点を改善し、低印加電圧で飛翔して紙、プラスチック、金属などの基体への定着性にすぐれ、しかも高画像濃度、高コントラスト、高解像度で印字できるインクジェット記録用インク組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、前記のインク組成物を用いた新規なインクジェット記録方法を提供することにある。

【0012】さらに、本発明の目的は、コピーの定着性に優れ、低温定着、温風等の間接定着も可能な電子写真現像剤及びこの現像剤を用いた複写法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、OHPでの色再現性の高いコピーが得られるカラーコピー用電子写真現像剤及びこの現像剤を用いた複写法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、退色、画像濃度が低いといった不都合のみられない電子写真現像剤を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、インクジェット記録用インク及びそのインクに適したインクジェット記録方法について、いろいろな角度から検討を進めてきた結果、分散液、着色剤を少なくとも含む荷電粒子を主成分とするインクの比抵抗や電荷量は、インクジェット記録方式又は湿式トナージェット記録方式における飛翔特性と関係があり、すなわち比電荷量やインクの比抵抗が大きいほどドット径の小さい印字が得られることを確かめた。また、紙への定着性に優れることも確かめた。

【0014】本発明のインク（荷電粒子）の比電荷量は10～1000 $\mu\text{c/g}$ 、好ましくは100～800 $\mu\text{c/g}$ である。インクの比電荷量が10 $\mu\text{c/g}$ 以下ではインクの飛翔ドット径が大きくなり印字ドット径が大きく、解像度をあげることが困難になる。更に、定着性が低下する。また1000 $\mu\text{c/g}$ 以上の比電荷量のインクでは画像濃度が低下する。インクの吐出性は比電荷量の高いインクのほうが吐出印加電圧は低く、比電荷量が低いインクは吐出印加電圧が高くなる傾向を示す。

【0015】従来の電子写真用液体現像剤の比電荷量は10 $\mu\text{c/g}$ 以下、比抵抗は10<sup>10</sup> $\Omega\text{cm}$ 以下のものがほとんどである。電子写真方式の場合には、静電潜像の電位をトナーの電荷で中和させるための比電荷量が10～1000 $\mu\text{c/g}$ のものでは良好な画像品質を得ることが難しい。例えば、PCT/AU-42-00665号(WO93/1186号)明細書の実施例に記載され



ているインクジェット記録用インキは実施例 1、2、3 とも  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{C/g}$  程度の比電荷量 ( $Q/M$ ) であり、このインクの吐出電圧は  $500 \sim 5000$  ボルトと高いものであった。

【0016】また、有機顔料又はカーボンブラックのような顔料をイソパラフィン系溶媒に単に分散したものであり、インク中の顔料が沈降し易く均一なインクの飛翔や飛翔したインクの定着性が劣るものである。またインクの飛翔性ドット径が大きく、解像度やシャープ性が低下するものであった。

【0017】また、電子写真方法の場合には、静電潜像にトナー粒子を泳動させ現像させるための比抵抗が  $10^{10} \Omega\text{cm}$  以上のものでは良好な画像品質を得ることが難しい。特にシャープネスや解像力が低下する。

【0018】なお、従来のインクジェット記録用インキは分散媒に染料等が溶解しているため着色剤粒子の比電荷量 ( $Q/M$ ) は得られない。分散タイプのもので  $Q/M$  は低いものが一般的であり、比抵抗は  $10^8$  以下であった。

【0019】湿式カラー画像形成すなわち異なる色の着色料同士の色混合による多色画像形成の場合、従来は、下層のある色の着色料が上層の他の色の着色料により隠蔽されてしまい上層の色が優勢となって忠実なカラー再現ができないという弊害を避けるため、また分散媒と分散質との比重差により生じる緒弊害をなくするため、着色料は望ましくは顔料粒子状のものを避けて染料のように溶解したものを使用し、かつ、媒体中に低濃度で染料を含むインクを厚く多量に使用することによって、異なる着色料相互間の色混合をなるべく偏りなく達成しようとするのが一般的に志向される方向であったから、本発明は、結果的に従来技術が志向する方向とはむしろ異なる方向のものということができる。

【0020】本発明によるそのようなインク組成物を調整するには、各インク原料について極めて入念にチェックし、望ましくない原料については必要な措置を講じなければならない。すなわち、分散媒液及び着色料を厳選し、さらに必要な場合には着色料を精製して比抵抗の上昇要因となるような不純物を除去するのみならず、分散質として用いる樹脂成分をさらに入念にチェックすること、及び、必要な場合にはその中の比抵抗上昇要因となる不純物除去のため入念な精製を繰り返すことが必要であり、この点は、本発明を満足裡に実施するための主要な眼目点の一つであり、また、従来のインクジェット用組成物に比較して本発明のインク組成物が特異である理由の一つとも云うことができる点である。

【0021】インク組成物における比抵抗低下つまり伝導度の上昇はむしろ電気伝導キャリアの種類、密度及び易動度に依存する。したがって、液状のこの種のインクに電荷キャリアとしてのイオンを極力含有させないことが必要であり、そのため、液体分散媒や着色料を厳選

し、または必要ならばイオン除去のための精製を行うことが必要である点は論を持たないが、もう一つのキャリアとしてのエレクトロン又はホールについて、高電圧印加の下でのバント伝導構造の変化及び樹脂成分の液体分散媒中での分子鎖セグメント回転性増大に伴う易動度増大によるキャリア密度及び移動度上昇を考慮すると、より厳密な成分選択が必要であることに留意しなければならない。樹脂材料についての繰り返し入念な精製は、こうした点を踏まえた結果である。而してこの入念な精製はイオン除去のみならず、望ましくない低分子夾雑物をも除去する。

【0022】さらに、インクとして乾燥状態で  $120^\circ\text{C}$  の熔融粘度が  $0.1 \sim 10,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (パスカル・秒) のものを使用すると、インクの吐出が均一になり印字ドット径の大きさが一定になることを確認した。本発明はこうした知見に基づいてなされたものである。以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0023】本発明のインク (荷電粒子) はその熔融粘度が  $0.1 \sim 10,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (パスカル・秒)、好ましくは  $10 \sim 5,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (パスカル・秒) のものである。またインクの比抵抗は  $10^{10} \Omega\text{cm}$  以上、好ましくは  $10^{11} \Omega\text{cm}$  以上であることが望ましい。

【0024】インクの熔融粘度が  $120^\circ\text{C}$  で  $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (パスカル・秒) 以下ではインクの飛翔ドット径が大きくなり印字ドット径が大きく、解像度をあげることが困難になる。更に、定着性が低下する。また  $10,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (パスカル・秒) 以上のインクではインクのドット径にバラツキを生じる。インクの吐出性は比抵抗の高いインクを用いると吐出インクの固形分が高く、比抵抗が低いインクを用いると吐出インクの固形分が低くなるが、インクの比抵抗が  $10^{10} \Omega\text{cm}$  を越えると記録画像の濃度、解像力、コントラストを適切に改善して高濃度、高解像力を達成する程度の固形分率になる。

【0025】本発明においては荷電粒子の粒子径は  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  で好ましくは  $0.03 \sim 5.0 \mu\text{m}$  である。粒子径が  $10 \mu\text{m}$  以上では定着性が不良になり、また沈降等の問題も発生する。 $0.01 \mu\text{m}$  以下では粒子の吐出性能が不足し、印加電圧をやや高めなければならない等の問題があり、更に、インクのにじみ現象が発生する。

【0026】本発明における分散媒には水、アルコール類、脂肪酸炭化水素、脂肪酸エステル、フッ素系溶剤、シリコンオイル等が用いられる。水としては蒸留水、イオン交換水、水道水などがあげられ、アルコール類としてはエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロパノール、ヘキシルアルコール、ノニルアルコールなどがあげられ、脂肪酸炭化水素としてはヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソドデカン、市販品としてアイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、アイソ

パーM、アイソパーV（以上エクソン社製）、シェルゾル-71（シェル石油化学社製）などがあげられ、脂肪酸エステルとしてはイソプロピルミリステート、イソブチルミリステート、ヘキシルミリステート、イソプロピルオレエート、イソブチルオクトエート等の高級脂肪酸エステルなどが挙げられ、フッ素系溶剤としては住友スリーエム社のフロリナートFC-40、フロリナートFC-43、フロリナート-70、フロリナート-77などが挙げられ、シリコンオイルとしてはジアルキルシリコンオイル、環状ポリジアルキルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、変性シリコンオイルとして反応性シリコンオイル、非反応性シリコンオイルなどが挙げられる。

【0027】ジアルキルシリコンオイルとしては信越化学社製のジメチルポリシロキサン、ジラウリルポリシロキサンなどが挙げられ、具体的には商品名KF96L-1、KF96L-5、KF995、KF994、KF96L-20など、及びKF56、KF58のようなメチルフェニルシリコンオイル等がある。これらの分散媒は粘度が100cp以下、好ましくは10cp以下である。

【0028】本発明に使用できる着色剤としては、プリンテックスV、プリンテックスU、プリンテックスG、スペシャルブラック15、スペシャルブラック4、スペシャルブラック4-B（以上テグサ社製）、三菱#44、三菱#30、三菱MR-11、三菱MA-100（以上三菱化成社製）、ラーベン1035、ラーベン1252、ニュースペクト11（以上コロムビアカーボン社製）、リーガル400、リーガル660、ブラックパール900、ブラックパール1100、ブラックパール1300、モーガルL（以上キャボット社製）などの無

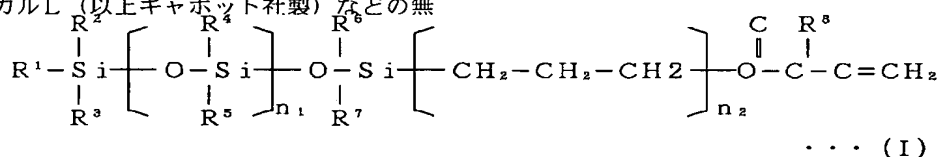
機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、スカイブルー、ローダミンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ピーコックブルーレーキ、ナフトールグリーンB、ナフトールグリーンY、ナフトールイエローS、ナフトールレッド、リゾールファーストイエロー2G、パーマネントレッド4R、ブリリアントファーストスカーレット、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、リゾールレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッドF5R、ピグメントスカーレット3Bインジゴ、チオインジゴオイルピンクおよびボルドー10Bなどの有機顔料が挙げられる。先に記述したように、インクの比抵抗を上げるため着色剤を精製する。

【0029】以上の着色剤をオイル、樹脂、ワニス等と二本ロール、フラッシュャーなどで混練、粉碎し、顔料を処理することができる。樹脂等で表面処理されたこのフラッシュ着色剤は、Q/M及びインクの比抵抗を上げインクの吐出性、インクの吐出固形分含有率を上げる。樹脂処理に供される樹脂としてはロジン変性樹脂、珪素含有樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン又はその共重合体などが適している。

【0030】インクの方法として分散性、極性制御、定着性、比電荷量（Q/M）の制御などの向上のために更に添加剤として下記の材料を用いるのが望ましい。ここでの添加剤としては珪素含有共重合体が効果的である。このものには比水溶液中で重合開始剤の存在下に、下記一般式（I）

【0031】

【化1】



（式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ は $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ （ $n=1\sim10$ の整数）

$-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$

$-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、

$-(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、

$-(\text{CH}_2)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 、

$-\text{C}_2\text{H}_5$ 、ハロゲン原子、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

より選ばれ、全部が異なっても一部又は全部が同一であってもよく、

$\text{R}^8$ は $-\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ であり、 $n_1$ は1～500の整数、 $n_2$ は1～10の整数を表わす）

で表わされる重合性珪素化合物と共重合可能なモノマーとを重合させて得られた非水系珪素含有共重合体があ

られる。

【0032】前記の一般式（I）で表わされる化合物と

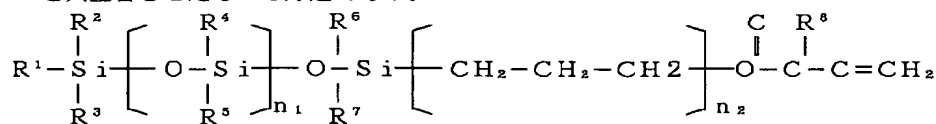
共重合可能なモノマーとしては、非水溶媒に重合後溶媒和するモノマーとしてラウリルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルメタアクリレート、ラウリルアクリレートなどがあげられ、またメタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の極性基を持ったモノマーを共重合させたものも好適である。

【0033】さらに、架橋性モノマーやスチレン、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートなどを共重合した架橋ポリマーとして使うこともできる。

【0034】ここで一般式 (I) で表わされた化合物の具体例を挙げれば表1のとおりである。

【0035】

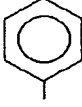
【化1】



... (I)

【0036】

【表1】

	n <sub>2</sub>	n <sub>1</sub>	R <sup>8</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>
化合物1	1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
化合物2	1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
化合物3	1	4	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
化合物4	1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
化合物5	1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
化合物6	1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\    \\ -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$
化合物7	1	4	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
化合物8	3	1	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COOH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
化合物9	1	3	-H	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-NH <sub>2</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$
化合物10	1	1	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>

【0037】本発明における荷電粒子の形状は、製造条件その他によって異なったものとなるが、好ましくはフ

アイバー状又は球状のものがよい。その理由はインク粒子の表面にファイバーを有することにより粒子間の凝集

力が高まり、吐出性や定着性が向上するものと考えられる。また球状のものの場合には吐出電圧を下げるができる。

(特に定着性に配慮した例)

重合溶媒 (アイソパーH)	200 g
ビニルトルエン	50 g
ラウリルメタクリレート	50 g
ジメチルアミノエチルメタクリレート	0.5 g
アゾビスイソブチロニトリル	5 g

からなる組成物を三ツロフラスコにとり80℃で6時間重合した。重合率は93%、粘度30.4 cpsの重合物を得た。重合物をメタノールとアイソパーH、トルエ

【0038】本発明で用いられる樹脂の製造例を挙げれば下記のとおりである。

【0039】添加剤樹脂の製造例-1

(特にインクの絶縁性・吐出性に配慮した例)

重合溶媒 (シリコンオイルKF96L-1.5)	200 g
フミン酸塩	10 g
FM-0711 (反応性シリコン)	30 g
スチレン	10 g
無水マレイン酸	3 g
ベンゾイルパーオキシaid	3 g

からなる組成物を三ツロフラスコにとり90℃で8時間重合した。重合率は92%、粘度15 cpsの重合物を得た。重合物をメタノール、トルエンとシリコンオイル

ンで繰り返し精製した。この種の製造例による樹脂を用いたインク組成物は定着性に優れている。

【0040】樹脂の製造例-2

(特に帯電特性に配慮した例)

重合溶媒 (イソプロピルミリスレート)	200 g
ビニルトルエン	10 g
ビニルピロリドン	10 g
アリルメタクリレート	10 g
アゾビスイソブチロニトリル	3 g

からなる組成物を三ツロフラスコにとり85℃で10時間反応させた。

【0042】次にこの反応生成物にイソブチルメタクリレート20g、アクリル酸10g、ベンゾイルパーオキシaid1gを加え90℃で6時間分散し、重合率89%、粘度18 cpの樹脂分散液をつくった。この分散液をメタノールとイソプロピルミリスレートで精製した。なお、着色剤をモノマーや分散媒中に混合して重合した重合体顔料をつくり、本発明のインク組成物とすること

で繰り返し精製した。この種の製造例による樹脂を用いたインクは絶縁性・インク吐出性に優れている。

【0041】樹脂の製造例-3

カーボン (三菱#44) ; メタノールとトルエンで精製したもの

フミン酸/ポリビニルピロリドン/メタクリル酸共重合体

(50/45/5重量比)

ラウリルアルコール

10重量部

20重量部

300重量部

このインク組成物をアトライターで4時間分散した。このものの比抵抗は $1.6 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ 、120℃における熔融粘度は70 p a · sであった。後述のインクジェットの吐出実験装置 (A方式、B方式、C方式) において各吐出部と電極又は印字基体 (1) 間10mmの距離よりインクを吐出させたところ、A方式では310ボルト、B方式では460ボルト、C方式では510ボルトの印加電圧でインクが吐出された。吐出前のインクの

もできる。この場合も電圧・印加下での比抵抗低下を防ぐため重合体顔料をアルコール等で入念に精製する。ビニルピロリドンを用いたこの種の製造例による樹脂を用いたインクは、その帯電特性を予め配慮したものである。

【0043】

【実施例】本発明を具体例によってさらに詳細に説明する。

【0044】実施例1

固形分は9.1%、A方式で吐出されたインクは26.5%、B方式は30.3%、C方式は25.5%の高固形分であった。

【0045】一次定着性は11分28秒 (ペーパーに吐出されたインクが定着するまでの時間 (sec)) と、二次定着性は62% (クロックメーター方式により測定) と、(但し、[消ゴム5往復消去後の濃度/初期印字濃度]  $\times 100$  (%) による) 画像濃度は1.28

と、印字ドット直径はA方式：約76 $\mu$ mと、それぞれ測定された。

#### 【0046】比較例1

比較のために、市販インク（EPSON社のINK CARTRIDGE HG ICI）を用い実施例1と同様にテストした。A方式、B方式、C方式とも5000ボルトでも全くインクが吐出しなかった。このインクのQ/Mは0で比抵抗は10<sup>8</sup> $\Omega$ cm以下であった。

【0047】インクジェット吐出実験装置は図1に示したもの（A方式）、図2に示したもの（B方式）、図3に示したもの（C方式）、図4に示したもの（D方式）を用いた。即ち、A方式は注射器（2）にインクを入れ、（高圧電源）即ちH. V. P（ハイボルテージパワーソース）直流（DC）（6）より電圧を印加し電極又は印字基体（1）上に10mmの距離からインクが吐出する印加電圧を測定した。同様にB方式は針（3）の先端にインクを塗布したもの、C方式は平面銅電極板（4）の側面にインクを均一に塗布したものである。D方式はディスプレイ（5）（ここではNEC9801のディスプレイの静電気を利用している）上に印字基体（1）をセットし、注射器（2）又は針（3）の先端からインクが吐出される電圧を測定した。なお、本発明のインクは印加電圧の正負どちらでも吐出可能である特徴

ピグメントNo. 25（森村バーデッシュ社製）	10重量部
ラウリルメタクリレート／グリシジルメタクリレート／	
ビニルピリジン（80／15／5 モル比）共重合体	5重量部
フミン酸塩	5重量部
アイソパーH	300重量部

このインク組成物をアトライターで3時間分散した。平均粒子径は約0.1 $\mu$ m、Q/Mは155 $\mu$ c/g、比抵抗は1.5 $\times 10^{12}$  $\Omega$ cmであり、120℃における溶融粘度は16.5p・sであった。A方式、B方式、C方式の吐出実験装置において、各吐出部と電極又は印字基体（1）間10mmの距離よりインクを吐出させたところ、A方式では260ボルト、B方式では240ボルト、C方式では460ボルトの印加電圧でインクが吐出された。吐出前のインクの固形分は6.2%、吐出したインクにおいてはA方式25.4%、B方式29.1%、C方式30.5%であった。いずれもインクの固形分が上昇した。

一次定着	48秒
二次定着	71%
画像濃度	1.40

フラッシュドピグメントNo. 5（森村バーデッシュ社製）	10重量部
シリコンオイル（KF96L-1.5）	300重量部

このインク組成物をペイントシェーカーで6時間分散した。粒子径は約0.3 $\mu$ m、比電荷量（Q/M）は320 $\mu$ c/g、比抵抗は1.6 $\times 10^{14}$  $\Omega$ m、120℃における溶融粘度は160p・sであった。インクジェットの吐出実験装置（A方式、B方式、C方式）において

がある。

【0048】（比抵抗（R）の測定法）真鍮製電極40mm $\times$ 50mm、電極間距離10mm、容量20mlの電着セルに試料20mlをとり、これに印加電圧DC1000ボルト（E）にて50秒間印加する。50秒間印加した時の電流値（I）を測定し次式より求める。

$$R = \frac{E}{I}$$

（粒径の測定）島津製作所社製のSACP-3粒度分布計にて測定する。

（溶融粘度）レオメトリックス社のダイナミックスベクトロメーターにより120℃において測定する。

（トナーの電顕写真）透過型電子顕微鏡（日立社製H-500H）で観察する。

（比電荷量（Q/M）の測定法）真鍮製電極40mm $\times$ 50mm、電極間距離10mm、容量20mlの電着セルに試料20mlをとり、これに印加電圧DC1000ボルトにて50秒間印加する。Q/Mは電極板に電着したインク重量を秤量し、積算電荷量を測定し次式より求める。

$Q/M = \text{積算電荷量} (\mu\text{c}) / \text{電着物重量} (\text{g})$

#### 【0049】実施例2

印字ドット径	A：約50 $\mu$ m
--------	---------------

#### 【0050】比較例2

市販インク（IBM INK Cartridge）を用いた以外は実施例2と同様にテストを行なったが、A方式、B方式、C方式とも印加電圧5000ボルトでもインクの吐出は認められなかった。比電荷量（Q/M）は0であり、比抵抗は10<sup>8</sup> $\Omega$ m以下であった。また、前記の添加剤のラウリルメタクリレート／グリシジルメタクリレート／ビニルピリジン（80／15／15モル比）共重合体、フミン酸を除いたインクはA方式で620ボルト、B方式で1200ボルト、C方式で1000ボルトの電圧でインクが吐出できたが、実施例2よりはインクの吐出に高電圧を要した。比電荷量（Q/M）は65 $\mu$ c/gであった。

#### 【0051】実施例3

フラッシュドピグメントNo. 5（森村バーデッシュ社製）	10重量部
シリコンオイル（KF96L-1.5）	300重量部

各吐出部と電極又は印字基体（1）間10mmの距離よりインクを吐出させたところ、A方式では210ボルト、B方式では245ボルト、C方式では105ボルトの印加電圧でインクが吐出された。またD方式のディスプレイ（5）を用いた装置では注射器（2）からは10

0mm、釘(3)の先端からは80mmの距離からインクが吐出された。インクの固形分は3.2%、A方式から吐出されたインクは29.4%、Bは32.6%、Cは28.2%であった。

一次定着性 30秒

フラッシュドピグメントNo. 1 (森村バーデッシュ社製)

(メタノールで精製)

製造例-2の樹脂(メタノール、トルエンで入念に精製)

シリコンオイル(KF995)

10重量部

20重量部

300重量部

このインク組成物をアトライターで3時間分散した。粒子径は約0.1 $\mu$ m、比電荷量(Q/M)は660 $\mu$ c/g、比抵抗 $3.8 \times 10^{13} \Omega$ m、120℃における熔融粘度は460p $\cdot$ sであった。実施例3と同様に吐出実験を行ったところ、A方式では280ボルト、B方式では300ボルト、C方式では300ボルトの印加電圧でインクが吐出された。またD方式のディスプレイ

(5)を用いると注射器(2)からは130mm、釘(3)の先端からは95mmの距離よりインクが吐出された。

【0053】なお、図5に示される試験装置を用いた試験では150ボルトの印加電圧でインクを吐出できた。

また、吐出部口径25 $\mu$ mのこの装置を用い、初期溜出

重合トナー(粒径0.3 $\mu$ の球形)

シリコンオイル(KF994)

20重量部

300重量部

このインク組成物をアトライターで3時間分散した。粒子径は約0.3 $\mu$ m、比抵抗 $3.5 \times 10^{12} \Omega$ m、120℃の熔融粘度は6,300p $\cdot$ sであった。インクは負極性であった。実施例3と同様に吐出テストを行ったところ、A方式では200ボルト、B方式では210ボルト、C方式では300ボルトでインクが吐出された。またD方式のディスプレイ(5)では注射器(2)で160mm、釘(3)からは135mmの距離よりインクが吐出された。

カーボンブラック(三菱化成社製) #44

エチレン/酢ビ共重合体(85/15重量比)

シリコンオイル(KF96L-1.0)

20重量部

10重量部

300重量部

このインク組成物を50℃で1時間分散し、急冷した。粒子径は約1.8 $\mu$ m、比電荷量(Q/M)は40 $\mu$ c/g、比抵抗は $4.4 \times 10^{14} \Omega$ m、熔融粘度120℃で800p $\cdot$ sであった。また電顕写真による粒子の形状は、ファイバー状であった。実施例3と同様に吐出テストを行ったところ、A方式では260ボルト、B方式では260ボルト、C方式では360ボルトであった。

一次定着性 5.8秒

二次定着性 89%

画像濃度 1.51

印字ドット径 約24 $\mu$ m

荷電されたインク粒子がファイバー状のため、吐出印加電圧により、インクの強い凝集体をゆっくり吐出させるためと考えられる。そのため上記のような良好な結果が

二次定着性 70%

画像濃度 1.40

印字ドット径 42 $\mu$ m

【0052】実施例4

点が159℃のインパラフィン系液体中に有機顔料を分散したインク組成を用いてこれを90mmの距離よりインクを吐出させた場合の印加電圧1000ボルトと比較するとより低い電圧で吐出できた。

一次定着性 40秒

二次定着性 75%

画像濃度 1.38

印字ドット径 約40 $\mu$ m

D方式のディスプレイ(5)上の紙上に注射器(2)から100mmはなれたところからインクを吐出させながら手動できれいな文字を書くことができた。

【0054】実施例5

一次定着性 18秒

二次定着性 76%

画像濃度 1.46

印字ドット径 30 $\mu$ m

また熱ローラー定着も可能であった。負の印加電圧で同様に吐出させたところ、A方式では(-)210ボルト、B方式では(-)120ボルト、C方式では(-)180ボルトでインクが吐出された。

【0055】実施例6

得られるものと推定される。このインクをキャノン社製のバブルジェット方式のプリンターで印字させたところ高濃度で定着性の良好なプリントが得られた。

【0056】実施例7

実施例2のインク処方においてラウリルメタクリレート/グリンジルメタクリレート/ビニルピリジン(80/15/15モル比)共重合体を20重量部、フミン酸を15重量部加えてアトライターで3時間分散した。平均粒径が0.04 $\mu$ m、Q/Mが980 $\mu$ c/g、120℃における熔融粘度が2800pa $\cdot$ sであった。インクの吐出性はA方式で280ボルト、B方式で300ボルト、C方式では305ボルトの印加電圧でインクは吐出された。一次定着性は62秒、二次定着性は74%、画像濃度1.36印字ドット径は48 $\mu$ mと小さい

ドット径であった。

#### 【0057】実施例 8

実施例 7 において共重合体を 1 重量部フミン酸を 0.1 重量部加えて同様にインクを作成した。インクの平均粒径は  $0.9 \mu\text{m}$ 、 $Q/M$  は  $12 \mu\text{c/g}$ 、 $120^\circ\text{C}$  における熔融粘度  $10.8 \text{ pa} \cdot \text{sec}$  であった。インクの吐出性は A 方式で 460 ボルト、B 方式で 495 ボルト、C 方式で 600 ボルト、一次定着性 69 秒、二次定着性 60%、画像濃度 1.21、印字ドット性  $86 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0058】実施例 9

(荷電粒子の  $Q/M$  が大きく、インク組成物の電気抵抗が高いインク組成物の場合の例) 実施例 6 において、カーボンブラックをトルエンとエタノールで精製したものをを用いて同様にインクを作成した。平均粒径は  $2.5 \mu\text{m}$  比抵抗は  $1.5 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $120^\circ\text{C}$  における熔融粘度は  $980 \text{ pa} \cdot \text{sec}$ 、 $Q/M$  は  $580 \mu\text{c/g}$  であった。A 方式では 245 ボルト、B 方式では 250 ボルト、C 方式では 340 ボルトであった。また

一次定着性	5.6 秒
二次定着性	89%

画像濃度 1.53

印字ドット径 約  $22 \mu\text{m}$ 、であった。小さいドット径で高画像濃度、高定着性のインクが得られた。

【0059】(荷電粒子の  $Q/M$  が小さく、インク組成物の電気抵抗が低いインク組成物の場合の例)

#### 実施例 10

実施例 1 のインク処方に、ナフテン酸マンガンを  $0.02 \text{ gr}$  を加え同様にインク組成物を得た。このものの比抵抗は  $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $Q/M$  は  $48 \mu\text{c/g}$ 、平均粒径は  $0.8 \mu\text{m}$   $120^\circ\text{C}$  における熔融粘度は  $65 \text{ pa} \cdot \text{sec}$  であった。A 方式では 460 ボルト、B 方式で 500 ボルト、C 方式は 620 ボルトの印加電圧でインクが吐出された。吐出前のインクの固形分は、9.1% A 方式で吐出されたインクは 20.6%、B 方式は 24.1%、C 方式は 23.1% の固形分が得られた。一次定着性は 13 分 5 秒、二次定着性は 60%、画像濃度は 1.21、印字ドット径約  $83 \mu\text{m}$  が得られた。これらの結果を次の表 2 に纏めて示す。

#### 【0060】

#### 【表 2】

	比較抵抗 ( $\Omega$ ·cm)	Q ( $\mu$ C/( $\mu$ m) g)	平均M ( $\mu$ m)	融剤 粘度 (Pa·sec)	インク吐出の 印加電圧 (V)			インク固形分 (%)				1次	2次	印字ドット	備考	
					A方式	B方式	C方式	吐出 前	吐出後			定着性 (%)	定着性 (%)	画線の 濃度 (A方式 考慮)		
									A方式	B方式	C方式					
実施例 1	$1.6 \times 10^{11}$	300	0.31	70	310	460	510	9.1	26.5	30.3	25.5	68.2	62.1	28	76	
比較例 1	$10^8$ 以下	0	—	—	5000Vでインク を吐出せず			不吐出のため測定不能							2	
実施例 2	$1.5 \times 10^{12}$	155	0.11	16.5	280	240	460	6.2	24.5	29.1	30.5	48	71.4	50		
比較例 2	$10^8$ 以下	65	—	—	5000Vでインク を吐出せず			不吐出のため測定不能							3	
実施例 3	$1.6 \times 10^{14}$	140	0.3	160	210	245	105	3.2	29.4	32.6	28.2	30	70.4	42		
実施例 4	$3.8 \times 10^{13}$	660	0.1	460	280	300	300	D方式；注射器（2）から130mm、 釘（4）から95mmで吐出可				40	75.1	38	40	
実施例 5	$3.5 \times 10^{12}$	180	0.36	300	200	210	300	←実施例3と同様に吐出の場合 ←負の印加電圧の場合				18	76.1	46	30	
実施例 6	$4.4 \times 10^{14}$	40	1.8	800	260	260	360	インク粒子は、ファイバー状				5.8	89.1	51	24	
実施例 7	$6.4 \times 10^{13}$	980	0.04	2800	280	300	305	10.0	18.0	22.5	23.8	62	74.1	36	48	
実施例 8	$2.5 \times 10^{14}$	12	0.9	10.8	460	495	600	3.5	18.9	25.1	24.8	69	60.1	21	86	
実施例 9	$1.5 \times 10^{14}$	580	2.5	980	245	250	340	9.0	29.8	38.2	36.5	5.6	89.1	53	22	
実施例 10	$1.5 \times 10^{14}$	48	0.8	65	460	500	620	9.1	20.6	24.1	23.1	13.5	60.1	21	83	

備考 1：D方式の場合、実施例4のインクの方が低電圧で吐出できる

2：INK CARTRIDGE HG IHI（エプソン社）

3：IBM INK CARTRIDGE（IBM社）

4：D方式の場合、注射器（2）から160mm、釘（4）から135mmで吐出可

## 【0061】実施例11

アイソパーH100部と、フタロシアニンブルー15部と、メタクリル変性シリコン化合物（信越化学社製：X-22-5002）30部と、2，4-トリレンジイソシアネート5部と、BPO（ベンゾイルパーオキシ）3部と、アクリル酸2部とフラスコに仕込み、よく撹拌しながら90℃で12時間反応させてシアン色樹脂粒子を含むシアン色分散液（C）を製造した。

【0062】前記シアン色分散液C50gをアイソパーH1リットルに分散して電子写真液体現像剤とし、この現像剤とリコー製湿式複写機CT-5085とを使って実施例1の場合と同じ複写用紙に複写する実験を行い、画像濃度1.29、解像度6.3本/mm、階調性7.0段の高品質複写画像を得た。また、画像定着率は68%であり、この実験に使用したシアン色分散液Cを希釈して製造される液体現像剤は定着性、分散性とも良好なことが認められた。

## 【0063】実施例12

実施例11で使用したメタクリル変性シリコン化合物の

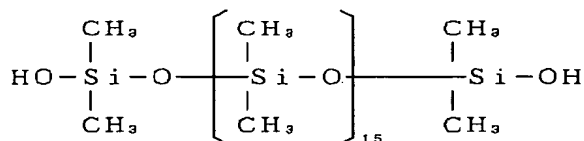
代わりに下記に示した反応性シリコン化合物No. 4を使用し、それ以外は実施例11と全く同様にしてシアン色分散液Dを作成した。この分散液を実施例11の場合と全く同様に希釈して液体現像剤とし、この現像剤を使って実施例11の場合と全く同じ評価実験を行ったところ、画像濃度1.44、解像度7.2本/mm、階調性7.0段の高品質複写画像が得られた。また、この実施例で作成したシアン色分散液Dは撥水撥油性の複写画像を与える着色剤であり、熱ローラによって定着することができる着色剤であった。そして、画像定着率は81%と極めて高かった。

【0064】本実施例で得られたシアン色分散液Dは、ピン電極を使用するスリットジェット方式、ピエゾジェット方式、バブルジェット方式等のインクジェット用インキとしても利点が多く、このインクジェット用インキは吐出性及び画像品質の両者とも良好であった。

## 【0065】

## 【化2】





## 【0066】実施例13

フラスコにアイソパーH（エクソン化学社製）300gをとり90℃に加熱した。この中にカヤセットイエローA-G50g、シリコンオリゴマーX-22-176B（信越化学社製）100gをとり90℃で3時間混合した。この混合液にメチルメタクリレート50g、グリシジルメタクリレート3g、イソホロンジイソシアネート30g、BPO（過酸化ベンゾイル）0.5gを加え、90℃で6時間分散し、電子写真液体現像剤を調整した。ここでは、水酸基をもつシリコンオリゴマーX-22-176Bがイソホロンジイソシアネートと反応しウレタン結合をつくるため、顔料を内包した重合体ナノ粒子が作成できるものと考えられる。

【0067】この現像剤をリコー社製のリコピー400iで100℃の温風定着を行ったところ、定着率80%であり、OPH色再現性も良好であった。  
定着率＝（クロックメーター10階後のID/ID）×100%

## 【0068】実施例14

ニーダー混練機にエチレン-無水マレイン酸共重合体500g、2,2,4-トリメチルプロパントリイソホロンジイソシアネート15g、カーミン6B200gをとり、100℃で1時間混練した。次にラウリルメタクリレート150g、グリシジルメタクリレート30g、BPO2gを混合し、90℃で6時間重合させた。次にドデシルアミン0.1gを加え、エステル化反応を80℃で20時間行った。更に、アイソパーH1200gを加えて電子写真液体現像剤を調整した。この現像剤はリコピー400iで80℃の温風で定着可能であった。定着率は88%、OHPの色再現性も良好であった。

【0069】リコピー400iで120℃の裏面定着方式でコピーしたところ、定着率は74%、OHPの色再現性は温風定着方式よりやや劣ったが、ほぼ良好であった。なお、この実施例14で得られた電子写真液体現像剤は、実施例13で得られた現像液と同様、インクジェット記録用インクとしても使用できる。

## 【0070】

【発明の効果】上記結果から明らかなように、本発明によれば、多くの優れた効果を奏するが、これは、既に記述したようにインクの荷電粒子が受ける影響及び飛翔モードが本発明においては或る意味で独特なためと考えられる。図6は、そのような本発明のインクと従来のインクジェット用インクとの概念上の飛翔差をモデル的に説明するためのものであり、ここで、6aは飛翔インクの固形分が増大した本発明のインクの飛翔態様をモデル的に

に示し、6bは従来のインクジェット用インクの飛翔態様をモデル的に示す。但し、上記提案の飛翔モデルは、本発明の理解を助けるためのものであって、我々はこのモデルに頑固に拘泥するつもりはなく、また、本発明をこれにより制限するつもりもない。本発明の本質及び効果は、上記具体的な諸例とその結果によって当事者が充分理解される筈である。

【0071】また、本発明に係わる、電子写真液体現像剤、インクジェット用インキ、印刷インキ、塗料等に使用される着色剤の新規な製造方法によれば、画像濃度が高く、解像度、コントラスト及び階調性も優れた画像を提供することができる着色剤が得られ、また、この製造方法によれば画像形成後の定着性が高く撥水撥油性塗膜を持つ画像を形成する着色剤が得られるという効果を奏する。

【0072】斯くして本発明によれば、適度のインクの飛翔ドット径が得られ、良質画像が得られる。また、荷電粒子の沈降を生じることなく、インクのにじみ現象は見られず、画像のにじみがない点での良質の画像が得られ、良質のインクが調整でき、比抵抗が上がりインクの吐出性が向上し、インクの分散性、極性制御、定着性、比抵抗の制御が向上する。更に、これらインクを用いる前記インクジェット方式により、インク粒子間の凝集力を変化でき、吐出性や定着性が向上する点でも、一層画像が向上する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット吐出実験装置の概略を示した説明図である。

【図2】インクジェット吐出実験装置の概略を示した説明図である。

【図3】インクジェット吐出実験装置の概略を示した説明図である。

【図4】インクジェット吐出実験装置の概略を示した説明図である。

【図5】実施例4のインク組成物の試験に用いた装置の概略を示す説明図である。

【図6】本発明と従来技術とのインク飛翔における差異を概念的に示した説明図である。

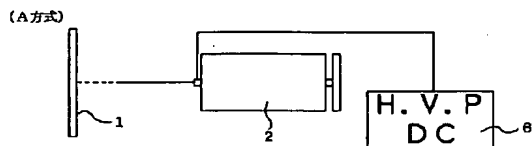
## 【符号の説明】

- 1 電極又は印字基体
- 2 注射器
- 3 釘
- 4 銅電極板
- 5 ディスプレイ
- 6 高圧直流電源
- 7 電導体
- 8 インク供給管
- 9 吐出点
- 10 インク供給系
- 11 回収インク流れ方向

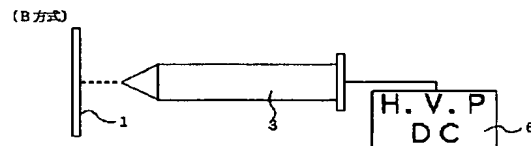
12 インク回収路  
13 外への抽出系

14 電圧源

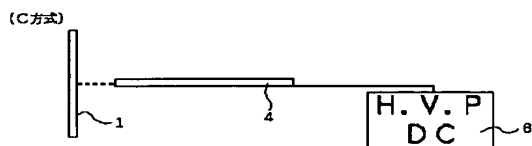
【図1】



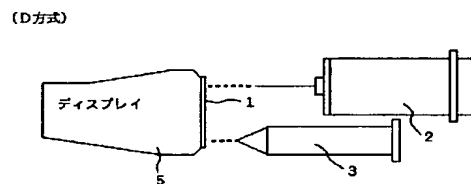
【図2】



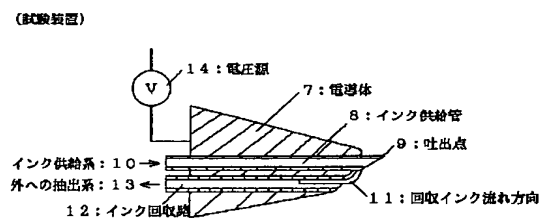
【図3】



【図4】

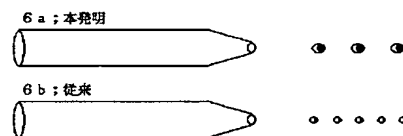


【図5】



【図6】

(インク飛翔の概念モデル)



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平6-289055  
(32) 優先日 平6(1994)10月28日  
(33) 優先権主張国 日本(JP)  
(31) 優先権主張番号 特願平6-333881  
(32) 優先日 平6(1994)12月16日  
(33) 優先権主張国 日本(JP)  
(72) 発明者 後藤 明彦  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 梅村 和彦  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72) 発明者 水野 和代  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
(72) 発明者 大河原 信  
東京都目黒区大岡山2-8-1-211